

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-147924

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int.Cl.

C08F299/06
C08F 4/00
C08G 18/67
// B29C 41/18
B29K 75:00

(21)Application number : 09-331051

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 14.11.1997

(72)Inventor : BABA SATOKICHI
TANAKA KEIJI

(54) THERMALLY CROSSLINKABLE POLYURETHANE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition being useful for slush molding materials and giving tough sheets free from whitening and excellent in appearance, or the like, by including a thermoplastic polyurethane resin having a polymerizable group selected among a propenyl ether group, a vinyl phenyl ether group, and a vinyl ether group and a thermally latent cationic polymerization catalyst.

SOLUTION: This composition comprises a thermoplastic polyurethane resin made from an active-hydrogen-containing compound (e.g. 2-hydroxyethyl propenyl ether) having at least one polymerizable group selected among a propenyl ether group, a vinyl phenyl ether group, and a vinyl ether group in the molecule and, desirably, containing the polymerizable group as a part of the active hydrogen component in the molecule and a thermally latent cationic polymerization catalyst being desirably at least one member selected among a compound prepared by neutralizing a proton acid or a Lewis acid with a Lewis base; a sulfonic acid ester; a phosphoric acid ester; and an onium compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)
 (11)【公開番号】特開平11-147924
 (43)【公開日】平成11年(1999)6月2日
 (54)【発明の名称】熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物
 (51)【国際特許分類第6版】

C08F299/06
 4/00
 C08G 18/67
 // B29C 41/18
 B29K 75:00

【FI】

C08F299/06
 4/00
 C08G 18/67
 B29C 41/18

【審査請求】未請求

【請求項の数】7

【出願形態】FD

【全頁数】9

(21)【出願番号】特願平9-331051

(22)【出願日】平成9年(1997)11月14日

(71)【出願人】

【識別番号】000002288

【氏名又は名称】三洋化成工業株式会社

【住所又は居所】京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)【発明者】

【氏名】馬場聡吉

【住所又は居所】京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】田中敬次

【住所又は居所】京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(57)【要約】

【課題】スラッシュ成形材料に用いたときに、気泡の噛み込みによる白化現象が無く外観に優れ、ピンホール等の欠陥のない強靱なシートが得られる熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】プロペニルエーテル基、ビニルフェニルエーテル基およびビニルエーテル基から選ばれる重合性基(e)を分子中に1個以上有する熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)と、熱潜在性カチオン重合触媒(B)とからなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】プロペニルエーテル基、ビニルフェニルエーテル基およびビニルエーテル基から選ばれる重合性基(e)を分子中に1個以上有する熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)と、熱潜在性カチオン重合触媒(B)とからなることを特徴とする熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項2】(A)が、活性水素成分とポリイソシアネートとを反応させてポリウレタンを製造するにあたり、活性水素成分の少なくとも一部として、分子内に重合性基(e)を有する活性水素含有化合物を用いてなるポリウレタン樹脂である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】(B)が、プロトン酸もしくはルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類およびオニウム化合物からなる群から選ばれる1種以上である請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】(B)の量が、(A)と(B)の合計重量に基づいて、0.01～10重量%である請求項1～3のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項5】示差走査熱量計で測定される架橋反応の発熱曲線における発熱開始温度と終了温度の差が40℃以下である請求項1～4のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項6】平均粒径が10～500μmの粉体である請求項1～5のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項7】請求項1～6のいずれか記載の組成物と、可塑剤(C)および顔料(D)とを主成分として含有してなるスラッシュ成形用材料。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、スラッシュ成形用材料に用いた場合、成形シートの外観、耐溶剤性、耐光性、平滑性、樹脂強度等に優れる熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】スラッシュ成形法は、複雑な形状（アンダーカット、深絞り等）の製品が容易に成形できること、肉厚が均一にできること、材料の歩留まり率が良いことから、近年、自動車の内装材等を中心とした用途に広く利用されており、主に軟質のポリ塩化ビニル（以下PVCという）粉末がこのような用途に使用されている。しかし、軟質化されたPVCは低分子の可塑剤を多量に含有するため、長期間の使用において、可塑剤の揮発により車両のフロントガラス等に油膜を形成（フォギング）して運転者の視認性を阻害したり、成形物表面への可塑剤の移行による艶消し効果やソフト感の消失、さらにはPVCの経時的劣化による黄変の問題があった。

【0003】このような問題点を改善するものとして、ポリウレタン樹脂を使って所望の物性のものを得ようとする試みも行われている（例えば特開平2-38453号、特開平3-97712号各公報）。特に自動車の内装材等は、高度の耐溶剤性および耐光性が要求されるため、これらの要求性能を満たすものとして、ウレタン樹脂をブロックダイソシアネートで後架橋するポリウレタン樹脂粉末が提案されている（特開平5-230163号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ウレタン樹脂をブロックダイソシアネートで架橋すると、成形時樹脂の熔融と同時に架橋による樹脂粘度の上昇が起こるため、樹脂中に気泡が噛み込み、成形シートの強度低下、外観不良（白化）、アンダーカット部やエッジ部にピンホールが発生するという問題点があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、プロペニルエーテル基、ビニルフェニルエーテル基およびビニルエーテル基から選ばれる重合性基(e)を分子中に1個以上有する熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)と、熱潜在性カチオン重合触媒(B)とからなることを特徴とする熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物；並びに、該組成物と、可塑剤(C)および顔料(D)とを主成分として含有してなるスラッシュ成形用材料である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)は、活性水素成分(a)とポリイソシアネート(b)とを反応させてポリウレタンを製造するにあたり、活性水素成分(a)の少なくとも一部として、プロペニルエーテル基、ビニルフェニルエーテル基およびビニルエーテル基から選ばれる重合性基(e)を有する活性水素含有化合物(a1)を用いてなり、該重合性基(e)を分子中に1個以上、好ましくは2～6個またはそれ以上有する熱可塑性ポリウレタン樹脂である。

【0007】上記重合性基(e)を有する活性水素含有化合物(a1)としては、該(e)と活性水素含有基（水酸基および／または1級もしくは2級アミノ基など）を有する化合物、例えば、該(e)を有するモノもしくはジオール(a1-1)、該(e)を有するアルキレン基の炭素数2～6のジアルキレントリアミン誘導体のケチミン化合物(a1-2)および該(e)を有するモノアミン(a1-3)が挙げられる。

【0008】上記重合性基(e)を有するモノもしくはジオール(a1-1)としては、例えば2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、p-ビニルフェノール、2, 3-ジヒドロキシプロピルプロペニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、これらのアルキレンオキサイド〔エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)、1, 2-, 1, 3-, 2, 3-もしくは1, 4-ブチレンオキサイド、ステレンオキサイドおよびこれらの2種以上の併用〕付加物（分子量5, 000以下）などが挙げられ、これらのうち好ましいものは2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、2, 3-ジヒドロキシプロピルプロペニルエーテル、およびこれらのEOおよび／またはPO付加物である。

【0009】該(e)を有するアルキレン基の炭素数2～6のジアルキレントリアミン誘導体のケチミン化合物(a1-2)としては、プロペニルグリシジルエーテル、4-ビニルフェニルグリシジルエーテルおよびビニルグリシジルエーテルから選ばれる化合物と、アルキレン基の炭素数2～6のジアルキレントリアミン（ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジブチレントリアミン等）とケトン

(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等)からのジケチミン化合物との1/1モル付加反応物が挙げられ、好ましいものはプロペニルグリシジルエーテルとジエチレントリアミンのジアセチミン化合物との1/1モル付加反応物である。

【0010】該(e)を有するモノアミン(a1-3)としては、1級モノアミン[アルキル基の炭素数1~8のモノアルキルアミン(メチルアミン、エチルアミン、n-ブチルアミン、オクチルアミン等)、モノアルカノールアミン(モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン等)]と、プロペニルグリシジルエーテル、4-ビニルフェニルグリシジルエーテルおよびビニルグリシジルエーテルから選ばれる化合物との1/1モル付加反応物が挙げられ、好ましいものはn-ブチルアミンとプロペニルグリシジルエーテルの1/1モル付加物である。

【0011】(A)を構成する活性水素成分(a)のうちの上記(a1)以外の活性水素含有化合物としては、高分子ポリオール(a2)および必要により低分子活性水素含有化合物(a3)が用いられる。

【0012】上記高分子ポリオール(a2)としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリマーポリオールおよびこれら2種以上の混合物が挙げられる。該(a2)の数平均分子量は通常500~5,000、好ましくは700~3,000である。

【0013】ポリエーテルポリオールとしては、2個の活性水素原子を有する化合物(例えば2価アルコール類、2価フェノール類など)にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物およびそれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0014】上記2価アルコール類としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-および1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコール;環状基を有する2価アルコール(例えば特公昭45-1474号公報明細書に記載のもの:1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、m-またはp-キシリレングリコールなど)などが挙げられる。また、2価フェノール類としてはピロガロール、ハイドロキノン、フロロゲルシンなどの単環多価フェノール;ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどのビスフェノール類などが挙げられる。これらのうち好ましいものは2価アルコール類である。

【0015】上記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)、1,2-、1,3-、1,4-または2,3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイドおよびこれら2種以上の併用(ブロックまたはランダム付加)が挙げられる。これらのうち好ましいものはPO単独およびEOとPOの併用である。

【0016】ポリエステルポリオールとしては、例えば□前記2価アルコールの1種以上とポリカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の1種以上との縮合重合による縮合ポリエステルポリオール;□前記2価アルコールを開始剤とするラク톤の開環重合によるポリラクトンポリオール;およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0017】上記□のポリカルボン酸の具体例としては、脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)、これらのジカルボン酸のエステル形成性誘導体(酸無水物、アルキル基の炭素数が1~4の低級アルキルエステル等)およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0018】上記□のラクトンとしてはγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、ε-カプロラクトンおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0019】ポリエーテルエステルポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオールの1種以上と前記ポリエステルポリオールの原料として例示したポリカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の1種以上とをエステル化反応させて得られるもの、前記ポリエーテルポリオールの1種以上にラク톤の1種以上を開環付加させて得られるものなどが挙げられる。

【0020】ポリカーボネートポリオールとしては、例えばポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリテトラメチレンカーボネートジオールおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0021】ポリマーポリオールとしては、上記で挙げた高分子ポリオール中でビニル単量体(例えばスチレン、アクリロニトリルなど)をラジカル重合開始剤の存在下で重合し分散安定化させてなるポリオール(例えば重合体含量5~30重量%)が挙げられる。

【0022】上記高分子ポリオール(a2)のうち好ましいものは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールである。

【0023】低分子活性水素含有化合物(a3)としては低分子ポリオール(a3-1)、ジアミン類もしくはこれらのケチミン化合物(a3-2)、ならびに、重合停止剤としてのモノアミン(a3-3)および1価アルコール(a3-4)が挙げられる。

- 【0024】低分子ポリオール(a3-1)としては、例えば脂肪族低分子ジオール類[エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールなど]、環状基を有する低分子ジオール類[例えば特公昭45-1474号公報明細書に記載のもの: 1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、m-またはp-キシリレングリコールなど]、これらのアルキレンオキサイド低分子付加物(分子量500未満);ビスフェノール類のアルキレンオキサイド低分子付加物(分子量500未満);およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。
- 【0025】ポリアミン類もしくはこれらのケチミン化合物(a3-2)としては、ポリアミン、ポリアミドポリアミンなどのアミン類およびこれらのケチミン化合物が挙げられる。
- 【0026】上記ポリアミンとしては、芳香族ジアミン[フェニレンジアミン、トルエンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、m-またはp-キシリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、2, 4-または2, 6-ジメチルチオトルエンジアミン等];脂環式ジアミン[イソホロンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシル、ジアミノシクロヘキサン等];脂肪族ジアミン[エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン等];アルカノールアミン誘導体[N-(2-アミノエチル)エタノールアミン等];ヒドラジンもしくはその誘導体[アジピン酸ジヒドラジド等]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。
- 【0027】ポリアミドポリアミンとしては、例えば、ダイマー酸(重合脂肪酸)と過剰当量のエチレンジアミンとの縮合反応物などが挙げられる。
- 【0028】ケチミン化合物としては上記ポリアミンとケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等)との反応物が挙げられる。
- 【0029】これらのうち好ましいものは、脂肪族ジアミンのアセトンとのケチミン(アセチミン)化合物および脂環式ジアミンのアセチミン化合物である。
- 【0030】重合停止剤として用いられるモノアミン(a3-3)としてはアルキルアミン[エチルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等]、アルカノールアミン[モノエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジエタノールアミン等]などが挙げられる。
- 【0031】また、1価のアルコール(a3-4)としてはメタノール、エタノール、n-ブタノール、セロソルブ、これらのアルキレンオキサイド付加物(分子量300未満)、および1価フェノール類のアルキレンオキサイド付加物(分子量400未満)等が挙げられる。
- 【0032】ポリイソシアネート(b)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く)2~12の脂肪族ポリイソシアネート[エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート等];炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート[イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート等];炭素数8~12の芳香脂肪族ジイソシアネート[キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等];芳香族ジイソシアネート[トリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート等];これらのジイソシアネートの変性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、イソシアヌレート基、ビュレット基等を含有する変性物);およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。
- 【0033】これら(b)として例示したもののうち好ましいものは、脂肪族ジイソシアネートおよび脂環式ジイソシアネートであり、特に好ましいものはヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HDIと略記)、イソホロンジイソシアネート(以下、IPDIと略記)およびジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである。
- 【0034】熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)の製造方法としては、例えば、下記□~□の方法が例示できるが、これらに限定されるものではない。
- 無溶剤下または溶剤(トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルフォルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン等)の存在下で、ポリイソシアネート(b)と、高分子ポリオール(a2)と、重合性基(e)を有するモノもしくはポリオール(a1-1)および/または低分子ポリオール(a3-1)と必要により1価アルコール(a3-4)とを、NCO/OH当量比が通常0.8~1、好ましくは0.85~0.98で一括に重合反応させて(A)を得る方法。
- 無溶剤下または溶剤の存在下で、過剰の(b)に、(a2)と(a1-1)および/または(a3-1)とを反応させてイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(b1)とし、該(b1)に、鎖伸長剤(a1-2)および/または(a3-2)と、必要により重合停止剤(a1-3)および/または(a3-3)とを加え、

鎖伸長反応させて(A)を得る方法。

□無溶剤下または溶剤の存在下で得られたウレタンプレポリマー(b1)を分散安定剤を含む水中に分散し、この分散体に(a1-2)および／または(a3-2)と、必要により(a1-3)および／または(a3-3)とを加え、鎖伸長反応させて(A)を得る方法。

□無溶剤下または溶剤の存在下で得られたウレタンプレポリマー(b1)を分散安定剤を含む非水系分散媒(ヘキサン、ヘプタン等)中に分散し、この非水分散体に(a1-2)および／または(a3-2)と、必要により(a1-3)および／または(a3-3)とを加え、鎖伸長反応させて(A)を得る方法。上記方法のうちでは、分子量制御が容易で溶媒の使用量も少なく、しかも所望の粒子径の樹脂粉体が直接得られる点から□の方法が特に好ましい。

【0035】(A)は、その分子末端および／または分子側鎖に、プロペニルエーテル基、ビニルフェニルエーテル基およびビニルエーテル基から選ばれる重合性基(e)を通常1個以上、好ましくは2個～6個またはそれ以上有する。該(A)の分子中に重合性基(e)を導入する方法は特に限定されないが、例えば下記の方法が例示できる。

(1)上記□の方法で、(a1-1)を使用することにより重合性基(e)を分子側鎖および／または分子末端に有する(A)が得られる。

(2)上記□～□の方法で、(b1)の構成成分として(a1-1)を使用することにより重合性基(e)を分子側鎖に有する(A)が得られる。

(3)上記□～□の方法で、伸長剤として(a1-2)を使用することにより重合性基(e)を分子側鎖に有する(A)が得られる。

(4)上記□～□の方法で、重合停止剤として(a1-3)を使用することにより重合性基(e)を分子末端に有する(A)が得られる。

(5)上記□～□の方法で、(b1)の構成成分として(a1-1)を用い、重合停止剤として(a1-3)を用いることにより分子側鎖と分子末端に重合性基(e)を有する(A)が得られる。

(6)上記□～□の方法で、鎖伸長剤として(a1-2)を用い、重合停止剤として(a1-3)を用いることにより、分子側鎖と分子末端に重合性基(e)を有する(A)が得られる。

【0036】前記□～□の方法においてウレタン化反応を行う際に、必要によりポリウレタンに通常用いられる触媒を使用できる。該触媒の具体例としては、例えば有機金属化合物[ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズラウレート等]；アミン類[トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジアザビスクロウンデセン等]およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。触媒の使用量は特に限定はないが、(A)またはイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(b1)100重量部当たり通常0.001～0.1重量部である。

【0037】前記□～□の方法においてイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(b1)を製造する際のNCO基とOH基の当量比[NCO/OH]は、通常1.01～2.8、好ましくは1.3～2.5である。また、該(b1)中の遊離イソシアネート基(NCO)含量は通常1～20重量%、好ましくは2～10重量%である。NCO含量が20重量%を越えると、熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物から得られる成形物の柔軟性が低下する傾向となり、1重量%未満の場合はイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(b1)の粘度が高くなりすぎ、水中または非水系分散媒中への分散が困難となる場合がある。

【0038】前記□の方法において鎖伸長剤として用いられる(a1-2)および／または(a3-2)の使用量は、(b1)中のNCO基1当量に対し、通常0.5～1.5当量、好ましくは0.7～1.2当量である。この範囲外では接着強度および樹脂強度が不十分となる場合がある。

【0039】また、重合停止剤としての(a1-3)および／または(a3-3)の使用量は、(b1)中のNCO基1当量に対し、通常0.5当量以下、好ましくは0.3当量以下である。0.5当量を越えると接着強度および樹脂強度が低下する場合がある。

【0040】本発明で用いられる熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)の数平均分子量は、通常5,000～80,000で、好ましくは10,000～50,000である。5,000未満では良好な樹脂強度が得られないことがあり、80,000を越えると組成物の熱溶解性がシャープとならず、成形物の表面平滑性が不十分となることがある。また、重合性基(e)1個あたりの分子量は通常500～10,000、好ましくは800～8,000、特に好ましくは1,000～5,000である。500未満では成形物の柔軟性が低下する傾向となり、10,000を越えると成形物の耐光性および耐溶剤性が不十分となることがある。

【0041】該(A)中のイソシアネート基に基づくウレタン基(—NHCOO—)およびウレア基(—NHCONH—)の合計の含有量は、通常3～20重量%、好ましくは5～15重量%である。3重量%未満では十分な樹脂強度が得られないことがあり、20重量%を越えると架橋後の樹脂の柔軟性が

低下する傾向となる。

【0042】本発明で用いられる潜在性カチオン重合触媒(B)としては、一定温度(70℃)以上の加熱により酸性触媒または塩基性触媒を再生し、重合性基(e)のカチオン重合反応による架橋を促進する触媒として作用するもので、例えばプロトン酸をルイス塩基で中和した化合物、ルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、各種オニウム化合物類およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

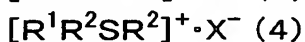
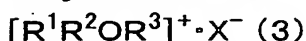
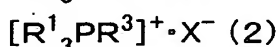
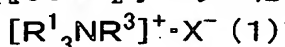
【0043】プロトン酸をルイス塩基で中和した化合物としては、例えばハロゲンカルボン酸類、スルホン酸類、硫酸モノエステル類、リン酸モノもしくはジエステル類、ポリリン酸エステル類、ホウ酸モノもしくはジエステル類等のプロトン酸を、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン、ピペリジン、モルホリン、モノエタノールアミン等の各種アミン、トリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィン、トリアルキルホスファイト等のルイス塩基で中和した化合物が挙げられる。

【0044】ルイス酸をルイス塩基で中和した化合物としては、例えば BF_3 、 FeCl_3 、 SnCl_4 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 等のルイス酸を、前記のルイス塩基で中和した化合物などが挙げられる。

【0045】スルホン酸エステルとしては、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸類とn-プロパノール、n-ブタノールなどの第1級アルコール類、またはイソプロパノール、2-ブタノールなどの第2級アルコール類とのエステル化物などが挙げられる。

【0046】リン酸エステル類としては、たとえばn-プロパノール、n-ブタノールなどの第1級アルコール類、またはイソプロパノール、2-ブタノールなどの第2級アルコール類のリン酸モノおよびジエステル類が挙げられる。

【0047】オニウム化合物としては、例えば下記一般式(1)～(4)



[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基またはシクロアルキル基(ただし2個の R^1 、または R^1 と R^2 が互いに結合してN、P、O、またはSをヘテロ原子とする複素環を形成してもよい。)、 R^3 は炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基または水素原子、 X^- は SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- または BF_4^- を表す。]で示される化合物などが挙げられる。

【0048】上記に例示した触媒(B)は1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうち特に好ましいものは、上記一般式(4)で示されるスルホニウム化合物のうち、アニオン種として SbF_6^- または PF_6^- を有する芳香族スルホニウム塩である。

【0049】(B)の量は(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%である。0.01重量%未満では触媒作用が不十分であり、10重量%を越えると成形物中に酸性または塩基性物質を多量に含有することとなるため、成形物等の劣化の原因となる。

【0050】本発明の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物の粉体の製造方法としては、例えば□触媒(B)をNCO基末端ウレタンプレポリマー(b1)または鎖伸長剤もしくは重合停止剤のいずれかに含有させておき、分散安定剤を含有する水中または非水分散媒(ヘキサン、ヘプタン等)中で分散機を用いて分散し、通常5～60℃、好ましくは10～50℃で反応させて分散体を得たのち、水または非水分散媒を除去する方法；

□該(B)を含有させた熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)の有機溶剤溶液を、分散安定剤を含有する水中または非水分散媒中で分散機を用いて分散して分散体を得たのち、水もしくは非水分散媒および有機溶剤を除去する方法；

□溶融状態で熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)と該(B)とを均一に混合した樹脂混合物を冷凍粉碎して粉体を得る方法；

□該(A)の粉体を粉体ブレンダー等で攪拌しながら、触媒(B)の有機溶剤溶液をスプレーして加え均一に混合し、(A)表面に(B)を付着させる方法；

などが挙げられる。上記方法のうちで好ましいのは□および□の方法である。

【0051】上記□または□の製造方法において用いられる分散安定剤は特に限定されないが、例えばポリビニルアルコール、ポリネオペンチルアジペートジオール(数平均分子量2,000)/IPDI/ポリエチレングリコールのPOとEO(POとEOの割合は重量比で20/80)共付加物(数平均分子量2,000)[1/1/1モル]反応物、スチレン/メタクリル酸メチル/無水マレイン酸共重合体(共重合モル比35/15/50)のナトリウム塩、メチルセルロース、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0052】上記□または□の製造方法において使用される分散機は特に限定されないが、例えば低速せん断型分散機、高速せん断型分散機、摩擦型分散機、高圧ジェット型分散機、超音波型分散機、静止型分散機等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、高速せん断式分散機(例えば、ヤマト科学製「ウルトラディスペーザー」、荏原製作所製「エバラマイルダー」等)および静止型分散機(例えば、タクミナ製「スタティックミキサー」等)である。

【0053】本発明の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物の平均粒子径は通常10~500 μ m、好ましくは50~300 μ mである。平均粒子径が10 μ m未満では粉体が帯電したり粉塵が発生し易く、500 μ mを越えると粒子の熔融性が悪くなり成形物の外観が損なわれる傾向となる。なお、ここでいう平均粒子径は、例えば、プロセス用粒度分布計測システム「TSUB-TEC300」[日本鉱業(株)製]を用いて測定することができる。

【0054】また、本発明の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物の示差走査熱量計(DSC)で測定される架橋反応の発熱曲線における発熱開始温度と終了温度の差は、通常40 $^{\circ}$ C以下、好ましくは35 $^{\circ}$ C以下である。該発熱開始温度と終了温度の差が40 $^{\circ}$ Cを越える場合は、樹脂が充分熔融する前に架橋反応が立ち上がるため成形物中に気泡のかみこみが起こり易く、スラッシュ成形に用いた場合、得られるシートは気泡のかみこみによる白化が見られシートの強度が低下する傾向となる。該樹脂組成物の架橋反応の発熱曲線は、示差走査熱量計(DSC)により測定することができる。

【0055】本発明の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物の架橋反応の立ち上がり温度は、該組成物に添加する潜在性カチオン重合触媒(B)の種類と含有量でコントロールすることができる。架橋反応の立ち上がり温度は、上記示差走査熱量計で発熱曲線の開始温度として測定することができる。

【0056】本発明の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物の粉体と、可塑剤(C)および顔料(D)と、必要によりその他の添加剤(ブロッキング防止剤、離型剤等)とからなる粉体混合物はスラッシュ成型用材料として好適に用いられる。

【0057】上記可塑剤(C)としては、フタル酸エステル[フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等];脂肪族2塩基酸エステル[アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等];トリメリット酸エステル[トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等];燐酸エステル[リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等];脂肪酸エステル[オレイン酸ブチル等];およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいのは、フタル酸エステルおよび燐酸エステルである。可塑剤の配合量は熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物100重量部に対し、通常1~30重量部、好ましくは3~20重量部である。

【0058】上記顔料(D)としては特に限定されず、公知の有機顔料および/または無機顔料を使用することができる。有機顔料としては、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては、クロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化物セレン化合物、金属塩類(硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、燐酸塩等)、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。顔料の配合量は熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物100重量部に対し、通常0.5~10重量部、好ましくは1~5重量部である。

【0059】上記ブロッキング防止剤としては特に限定されず、公知の無機系ブロッキング防止剤または有機系ブロッキング防止剤を使用することができる。無機系ブロッキング防止剤としてはシリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等が挙げられ、有機系ブロッキング防止剤としては粒子径10 μ m以下の熱硬化性樹脂(例えば、熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアナミン系樹脂、エポキシ系樹脂等)および粒子径10 μ m以下の熱可塑性樹脂[例えば、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂等]が挙げられる。ブロッキング防止剤の配合量は熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物100重量部に対し、通常0.05~2重量部である。

【0060】上記離型剤としては公知の離型剤が使用できる。該離型剤としては、例えばフッ素系離型剤(リン酸フルオロアルキルエステル等)、シリコン系離型剤(ジメチルポリシロキサン、アミノ変

性ジメチルポリシロキサン、カルボキシル変性ジメチルポリシロキサン等)、脂肪酸エステル系離型剤[アルカン(炭素数11~24)酸アルケニル(炭素数6~24)エステル等]、リン酸エステル系離型剤(リン酸トリブチルエステル)等が挙げられる。離型剤の配合量は熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物100重量部に対し、通常0.05~2重量部である。

【0061】本発明の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物の粉体に上記添加剤等を配合する場合、あるいは前記熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法■において、公知の粉体混合装置を使用することができる。該粉体混合装置の具体例としては、高速剪断混合装置[三井鉱山(株)製「ヘンシェルミキサー」、深江工業(株)製「ハイスピードミキサー」等]、低速混合装置[ホソカワミクロン(株)製「ナウタミキサー」等]などが挙げられる。なお、上記(C)、(D)および必要によりその他の添加剤は、熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物の粉体と混合するのが好ましいが、これらの一部または全部を予め熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)の製造段階または樹脂組成物の製造段階における任意の段階で添加しておいてもよい。

【0062】また本発明の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物には、必要に応じ公知の耐候性安定剤、滑剤、耐熱安定剤、難燃剤等を添加することができる。これらの添加方法については特に限定されず、樹脂分散体の製造段階で添加してもよいし、樹脂粉体に添加してもよい。

【0063】本発明の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物は、該樹脂組成物の粉末を増粘剤を含む水性媒体に再分散するか、あるいは前記■または■の方法で得られた水性分散体に増粘剤を加えて水系ペーストとした形態でも用いることができる。

【0064】本発明の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物は、耐候性、耐溶剤性、接着強度、樹脂強度等に優れるので、成形材料、熱溶融型接着剤、粉体塗料等の各種用途に使用することができ、特にスラッシュ成形用材料、接着芯地用接着剤および粉体塗料として好適に用いることができる。

【0065】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。なお、実施例中の平均粒子径、発熱開始温度、および発熱開始温度と終了温度の差は以下の方法で測定した。

平均粒子径：日本鉱業(株)製「TSUB-TEC300」を用いて測定した。

発熱開始温度、発熱開始温度と終了温度の差：示差走査熱量計(パーキンエルマー社製「DSC 7J」)を用いて下記条件で測定した。

サンプル量：20mg測定温度範囲：30~250℃昇温速度：5℃/min.

測定雰囲気：窒素中【0066】製造例1 攪拌棒を備えた反応容器に、ジイソデシルフタレート90部、カーボンブラック(HCFグレード)10部を仕込み、均一になるまで混合した。得られた混合物を[着色剤1]とする。

【0067】実施例1 攪拌棒および温度計を備えた反応容器に、ジエチレントリアミンとアセトンとからのジケチミン化物183部を投入し、80℃に昇温した。そこにプロペニルグリシジルエーテル114部を20分で滴下し、さらに同温度で30分反応を行った。得られた化合物を(S1)とする。上記と同様の反応容器に、ヒドロキシル価が56のネオペンチルアジペートジオール2.200部を投入し、3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてIPDI488部を投入し、120℃で8時間反応を行い末端にイソシアネート基(NCO)を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのNCO含量は3.4%であった。このプレポリマー269部に、イソホロンジアミン(以下IPDAと略記)とアセトンのジケチミン化物12.5部、上記(S1)16.3部、ジ-n-ブチルアミン2.6部、および[着色剤1]30部を加え25℃で均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液1.200部を添加し、ウルトラディスパーザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数6,000rpmで1分間混合した。さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い、ポリウレタン樹脂粉末322部を得た。該樹脂粉末322部にカチオン重合触媒[三新化学工業(株)製「サンエイドSI-150L」]溶液(溶媒：酢酸エチル/n-ヘプタン=50部/50部、濃度：10%)32部を加え、ハイスピードミキサーで均一に混合した後、50℃で3時間乾燥して本発明の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物(P1)323部を得た。この樹脂組成物の平均粒子径は180μm、発熱開始温度は198℃、発熱開始温度と終了温度の差は30℃であった。

【0068】実施例2 実施例1と同様の反応容器に、ヒドロキシル価が56のネオペンチルアジペートジオール1.600部を投入し、3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いて2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル20.4部およびIPDI355部を投入し、120℃で8時間反応を行い末端にNCO基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのNCO含量は3.0%であった。このプレポリマー198部に、IPDAとアセトンのジケチミン化物17.5部および[着色剤1]22部を加え25℃で均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液1.0

00部を添加し、ウルトラディスペルザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数6,000rpmで1分間混合した。さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行いポリウレタン樹脂粉末237部を得た。該樹脂粉末237部にカチオン重合触媒(触媒作用発現温度160℃)[三新化学工業(株)製「サンエイドSI-160L」]溶液(溶媒:酢酸エチル/n-ヘプタン=50部/50部、濃度:10%)12部を加え、ハイスピードミキサーで均一に混合した後、50℃で3時間乾燥して本発明の熱架橋製ポリウレタン樹脂組成物(P2)239部を得た。この樹脂組成物の平均粒子径は200 μ m、発熱開始温度は206℃、発熱開始温度と終了温度の差は30℃であった。

【0069】比較例1 実施例1と同様の反応容器に、ヒドロキシル価が56のネオペンチルアジペートジオール2,200部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてPDI488部を投入し、120℃で8時間反応を行い末端にNCO基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのNCO含量は3.4%であった。このプレポリマー195.5部に、IPDA11.9部、ジエタノールアミン2.1部、HDIのイソシアヌレート変性体と ϵ -カプロラクタムの付加体[旭化成工業(株)製「デュラネートTPA-100」]11.2部および[着色剤1]24部を加え25℃で均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液1,200部を添加し、ウルトラディスペルザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数6,000rpmで1分間混合した。さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い、比較の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物(P3)244部を得た。この樹脂組成物の平均粒子径は155 μ m、発熱開始温度は170℃、発熱開始温度と終了温度の差は55℃であった。

【0070】性能試験例1 着色樹脂粉末(P1)～(P3)を、それぞれ220℃に加熱した金型に3分間接触させ熱溶解後未溶解の粉末を除去し、室温中で1分間放置した後、水冷し成形シートを作成した。得られた成形シートについて下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。

白化(外観):シート表面を目視判定した。

ピンホール:成形シートを光に透かして、ピンホールの有無を目視判定した。

シート破断強度、破断伸び(25℃):JIS-K6301に準じて測定した。

耐光性:ブラックパネル温度83℃のカーボンアークフェドメーター内で400時間処理した後、成形品表面の外観を目視判定した。

耐溶剤性:成形シートに0.1mlのエタノールをスポイドで滴下し、25℃×10分、60℃×30分、25℃×24時間保持後、シート表面を水でふき取った後、表面を観察した。無変化の状態を5級、損傷が著しい状態を1級とし表面状態を5段階で示した。

【0071】

【表1】

	実施例	実施例	比較例
	1	2	1
樹脂粉末	P1	P2	P3
白化(外観)	無し	無し	有り
ピンホール	無し	無し	有り
シート破断強度(Kg/cm ²)	120	110	40
シート破断伸び(%)	400	400	100
耐光性	変化なし	変化なし	変化なし
耐溶剤性	5級	5級	5級

【0072】

【発明の効果】本発明の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物は、下記の効果を有する。

- (1)スラッシュ成形用材料として用いた場合、架橋反応の発熱曲線がシャープであり、樹脂が充分溶融した後に架橋反応が立ち上がるため、白化現象が無く外観に優れ、ピンホール等欠陥の無い強靱なシートが得られる。
 - (2)熱溶融処理後、架橋構造を形成するために、得られる成形物は耐光性、耐溶剤性に優れる。
 - (3)架橋反応の立ち上がり温度が高いため、耐熱保存安定性に優れる。
- 上記効果を奏することから本発明の熱架橋性ポリウレタン樹脂組成物は、自動車の内装材等のスラッシュ成形用材料として特に有用であり、また接着芯地用接着剤等のホットメルト接着剤ならびに粉体塗料としても有用である。